

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** **2 635 206** ⁽¹¹⁾ ⁽¹³⁾ **C1**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК

[C22B 59/00 \(2006.01\)](#)[C01F 17/00 \(2006.01\)](#)[C22B 3/24 \(2006.01\)](#)**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

Статус: действует (последнее изменение статуса: 17.11.2017)

(21)(22) Заявка: [2016146688](#), 28.11.2016(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
28.11.2016

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 28.11.2016

(45) Опубликовано: [09.11.2017](#) Бюл. № 31

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: OGATA, T. Adsorption behavior of rare earth elements on silica gel modified with diglycol amic acid, T. OGATA, H. NARITA, M. TANAKA, Hydrometallurgy, N152, 2015, p. 178-182. RU 2484162 C2, 10.06.2013. RU 2457266 C1, 27.07.2012. RU 2062810 C1, 27.06.1996. PL 272533 A, 20.02.1989. EP 0522234 A1, 13.01.1993. EP 0265547 A1, 04.05.1988. US 2783125 A, 26.02.1957.

Адрес для переписки:

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19,
ФГАОУ ВО "УрФУ имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина"

(72) Автор(ы):

**Рычков Владимир Николаевич (RU),
Кириллов Евгений Владимирович (RU),
Кириллов Сергей Владимирович (RU),
Буньков Григорий Михайлович (RU),
Боталов Максим Сергеевич (RU),
Попонин Николай Анатольевич (RU),
Смирнов Алексей Леонидович (RU),
Смышляев Денис Валерьевич (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Уральский федеральный
университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина" (RU)**

(54) СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ И ПРОДУКТИВНЫХ РАСТВОРОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к гидрометаллургии редких металлов, в частности к области извлечения редкоземельных элементов (РЗЭ) при комплексной переработке технологических и продуктивных растворов, и может быть использовано в технологии получения концентратов РЗЭ. В способе извлечения РЗЭ сорбцию РЗЭ проводят на комплексообразующем ионите, содержащем в качестве активного компонента смесь МоноДГА и бис[(трифторметил)сульфонил]имид-1-бутил-3-метилимидазолия (C_4mimTf_2N) в мольном соотношении МоноДГА : C_4mimTf_2N = 2÷5:1, что приводит к более эффективной последующей переработке растворов десорбции с получением более чистых и богатых по РЗЭ концентратов. Техническим результатом заявляемого изобретения является увеличение степени извлечения РЗЭ и повышение избирательности комплексообразующего ионита по РЗЭ. 2 табл., 2 пр.

Изобретение относится к гидрометаллургии редких металлов, в частности к области извлечения редкоземельных элементов (РЗЭ) при комплексной переработке технологических и продуктивных растворов, и может быть использовано в технологии получения концентратов РЗЭ.

В связи с восстановлением редкоземельной промышленности в России актуальной становится задача попутного извлечения редкоземельных элементов (РЗЭ) в черной, цветной и редкометальной промышленности, а также вовлечение в переработку нетрадиционного сырья. Особенности данных источников являются, как правило, низкие содержание РЗЭ и сложный химический состав. В этой связи, многие отработанные промышленностью технологии концентрирования и извлечения РЗЭ оказываются непригодными и малопродуктивными. Кроме того, выбор метода извлечения РЗЭ зачастую связан с невозможностью изменения химического состава технологических полупродуктов в замкнутых технологиях.

Сорбционное извлечение РЗЭ представляется наиболее целесообразным на этапе первичного концентрирования. Серьезной проблемой при сорбционном извлечении РЗЭ из технологических и продуктивных растворов с $\text{pH}=0,5\div 2,5$ является присутствие в них большого количества железа(III) и Al, т.к. известно, что такая среда является неселективной для отделения железа(III) и Al (как наиболее мешающих примесей) от РЗЭ, как на стадии сорбции, так и на стадии десорбции [Большаков К.А. Химия и технология редких и рассеянных элементов. ч. 2. - М.: Высшая школа. 1976. - 360 с.]. На практике задача извлечения РЗЭ из таких растворов решается путем гидролитического осаждения железа(III) и Al щелочными агентами, с дальнейшей организацией процесса извлечения РЗЭ из осветленных растворов, или из гидратных пульп, что нашло отражение в способе [Мурсалимова М.Л., Строева Э.В. Определение равновесных параметров сорбции ионов иттрия и лантана из минерализованных растворов и железосодержащих пульп на карбоксильный катионит КБ-4 гелевого типа. // Вестник ОГУ, №5, 2006, с. 86-90]. К недостаткам этого способа следует отнести большие потери РЗЭ ($20\div 25\%$), вследствие соосаждения с гидроксидами железа(III) и Al использование крепких растворов осадителей, большой их расход, образование трудноперерабатываемых сбросных вод.

Другой способ - это предварительное восстановление в растворе с $\text{pH}=0.5\div 2.5$, наиболее мешающей примеси железа(III) до железа(II) - железной стружкой, мочевиной, сульфитом натрия и т.д. При такой организации процесса, выбор сорбционных систем со значительными коэффициентами разделения железа(II) и РЗЭ(III) гораздо шире [А.с. 2070595 Способ извлечения церия / Шевчук Иван Алексеевич, Симонова Тамара Николаевна, Рокун Антонина Николаевна // Опубл. 20.12.1996]. Недостатком этого способа является изменение химического состава технологических растворов с большим расходом реагентов-восстановителей.

В то же время, на ряде производств поддержание высокой концентрации растворенного железа(III) продиктовано технологической необходимостью, т.к. его присутствие способствует повышению выщелачивающей (окислительной) способности растворов (Е.А. Толстов Физико-химические геотехнологии освоения месторождений урана и золота в "кызылкумском регионе. - М.: МГГУ. 1999. - 331 с.). Поэтому разработка способа селективного извлечения РЗЭ из растворов с $\text{pH}=0.5\div 2.5$, содержащих железо(III) и Al без изменения химического состава растворов, является чрезвычайно актуальной задачей.

Известен способ (Смирнов Д.И., Молчанова Т.В., Водолазов Л.И., Пеганов В.А. Сорбционное извлечение редкоземельных элементов, иттрия и алюминия из красных шламов. // Цветные металлы, - 2002. - №8. - с. 64-69), в котором извлечение РЗЭ из технологического раствора $\text{pH}=0.5\div 2.5$, осуществляется путем сорбции на гелевом сульфокатионите КУ-2. Полученный после осаждения черновой концентрат содержит %: РЗЭ - 1; железо - 2,0-2,2; алюминий - 15-18; вода - 82. Далее предлагается стадия переосаждения с целью доведения чернового концентрата РЗМ до товарной продукции 30-40%.

Основными недостатками данного способа является малая избирательность емкости сульфокатионита по сумме РЗЭ, а, следовательно, и сложная последующая операция доведения чернового концентрата РЗЭ до товарной продукции. Эти недостатки приводят к необходимости применения дополнительного оборудования - реакторов для растворения гидратов, фильтров для фильтрации большого количества полупродуктов, а также к дополнительному расходу достаточно дорогого реагента - щелочи при выщелачивании алюминия. Кроме того, степень извлечения РЗЭ данным способом достаточно низка - выход составляет 60%.

Из известных аналогов наиболее близким к заявленному изобретению по совокупности признаков и назначению является способ извлечения РЗЭ из сернокислых растворов выщелачивания (Ogata T. Adsorption behavior of rare earth

elements on silica gel modified with diglycol amic acid / T. Ogata, H. Narita, M. Tanaka // Hydrometallurgy. - 2015. - №152. - P. 178-182.) - принят за прототип.

Способ, по прототипу, включает сорбцию РЗЭ из растворов комплексобразующим ионитом, содержащим в качестве активного компонента монодигликольамид (МоноДГА), десорбцию РЗЭ раствором серной кислоты с концентрацией 20-100 г/дм³, с получением десорбированного комплексобразующего ионита, который направляют на повторную сорбцию РЗЭ и раствора десорбции, который направляют на дальнейшую переработку.

К недостаткам способа следует отнести невысокую емкость комплексобразующего ионита по РЗЭ, что делает дальнейший процесс раствора десорбции малорентабельным.

В основу изобретения положена задача по созданию высокорентабельного технологического процесса извлечения РЗЭ из технологических и продуктивных растворов.

При этом техническим результатом заявляемого изобретения является увеличение степени извлечения РЗЭ и повышение избирательности комплексобразующего ионита по РЗЭ.

Заявляемый технический результат достигается тем, что способ извлечения РЗЭ согласно изобретению включает сорбцию РЗЭ на комплексобразующем ионите, десорбцию РЗЭ раствором серной кислоты с концентрацией 20-100 г/дм³, с получением десорбированного комплексобразующего ионита, который направляют на повторную сорбцию РЗЭ и раствора десорбции, который направляют на дальнейшую переработку, отличающийся тем, что сорбцию РЗЭ проводят на комплексобразующем ионите, содержащем в качестве активного компонента смесь МоноДГА и бис[(трифторметил)сульфонил]имид-1-бутил-3-метилимидазолия (C₄mimTf₂N) в мольном соотношении МоноДГА : C₄mimTf₂N = 2÷5:1.

Введение в фазу комплексобразующего ионита дополнительного реагента C₄mimTf₂N позволяет повысить как избирательность комплексобразующего ионита к РЗЭ, так и степень извлечения РЗЭ. Повышение избирательности и степени извлечения комплексобразующего ионита при введении C₄mimTf₂N достигается за счет того, что преимущественно РЗЭ образуют с C₄mimTf₂N ассоциаты, которые за счет своей гидрофобности легче образуют комплексное соединение с МоноДГА.

Осуществление заявляемого способа подтверждается следующими примерами.

Пример 1. Навески комплексобразующего ионита, состава: МоноДГА : C₄mimTf₂N = 3:1, МоноДГА : гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия (C₄mimPF₆)=3:1, МоноДГА : 1-(2-этилгексил)-3-метилимидазолия (C₈mimTf₂N)=3:1 в количестве 10 см³ каждая, помещали в пластиковые колонки диаметром 10 мм и высотой 100 мм и пропускали через них определенный объем технологического раствора подземного выщелачивания урана. После завершения пропускания технологического раствора подземного выщелачивания урана через колонки пропускали раствор серной кислоты с концентрацией 30 г/дм³. Растворы анализировали на скандий, торий, железо, алюминий до и после пропускания через колонки. По разности концентраций и емкости ионитов анализировали степень отмывки.

Таблица 1- Степень извлечения РЗЭ

Комбинация реагентов	Степень извлечения %			
	РЗЭ	торий	железо	алюминий
МоноДГА	55	2	7	3
МоноДГА:C ₄ mimTf ₂ N=3:1	87	0,1	1	0,8
МоноДГА:C ₄ mimPF ₆ =3:1	47	5	1,2	4
МоноДГА:C ₈ mimTf ₂ N=3:1	54	3	2	3

Пример 2. Навески комплексобразующего ионита, состава: МоноДГА : C₄mimTf₂N с мольным соотношением компонентов (1:1, 2:1, 3:1, 5:1, 10:1) в

количестве 10 см³ каждая, помещали в пластиковые колонки диаметром 10 мм и высотой 100 мм и пропускали через них определенный объем технологического раствора подземного выщелачивания урана. После завершения пропускания технологического раствора подземного выщелачивания урана через колонки пропускали раствор серной кислоты с концентрацией 30 г/дм³. Растворы анализировали на скандий, торий, железо, алюминий до и после пропускания через

колонки. По разности концентраций и емкости ионитов анализировали степень отмывки.

Таблица 2- Степень извлечения РЗЭ

Комбинация реагентов	Степень извлечения %			
	РЗЭ	торий	железо	алюминий
1:1	35	1	3	2
2:1	80	0,5	2	1
3:1	87	0,1	1	0,8
5:1	85	0,3	4	2
10:1	56	3	5	2

Формула изобретения

Способ извлечения редкоземельных элементов (РЗЭ) из технологических и продуктивных растворов, включающий сорбцию РЗЭ на комплексообразующем ионите, десорбцию РЗЭ раствором серной кислоты с концентрацией 20-100 г/дм³ с получением десорбированного комплексообразующего ионита, который направляют на повторную сорбцию РЗЭ, и раствора десорбции, который направляют на дальнейшую переработку, отличающийся тем, что сорбцию РЗЭ проводят на комплексообразующем ионите, содержащем в качестве активного компонента смесь МоноДГА и бис[(трифторметил)сульфонил]имид-1-бутил-3-метилимидазолия (C₄mimTf₂N) в мольном соотношении МоноДГА : C₄mimTf₂N = 2÷5:1.